

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 821 858

②1 N° d'enr gistement national : 02 02781

⑤1 Int Cl<sup>7</sup> : C 22 C 33/02, C 22 C 38/28, B 21 B 3/02, B 22 F 3/10

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 05.03.02.

③0 Priorité : 07.03.01 JP 01062913.

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 13.09.02 Bulletin 02/37.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été  
établi à la date de publication de la demande.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : JAPAN NUCLEAR CYCLE DEVELOP-  
MENT INSTITUTE — JP.

⑦2 Inventeur(s) : MIZUTA SYUNJI, UKAI SHIGEHARU,  
KOBAYASHI TOSHIMI, OKUDA TAKANARI et  
FUJIWARA MASAYUKI.

⑦3 Titulaire(s) :

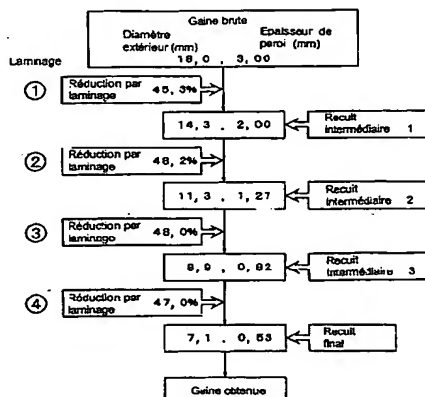
⑦4 Mandataire(s) : CABINET BONNET THIRION.

⑤4 PROCÉDE POUR LA PRODUCTION D'UNE GAINÉ EN FERRO-ALLIAGE FERRITIQUE CONSOLIDÉ AVEC  
UNE DISPERSION D'OXYDE ET CONTENANT DU CHROME.

⑤7 L'invention concerne un procédé pour la production  
d'une gaine en ferro-alliage ferritique consolidé avec une  
dispersion d'oxyde et contenant du chrome.

Il comprend la fabrication d'une gaine brute par frittage  
mixte d'une poudre métallique et d'une poudre d'oxyde et la  
répétition d'étapes de laminage à froid et de recuit trois ou  
plus de trois fois, chacun des laminages à froid étant effec-  
tué à une réduction par laminage égale ou supérieure à 30  
%, le recuit au cours du laminage étant effectué à une tem-  
pérature inférieure à 1100°C et le recuit final étant effectué  
à une température égale ou supérieure à 1100°C.

Application: Production d'une gaine améliorée utilisée  
dans des conditions d'irradiation par des neutrons.



FR 2 821 858 - A1



La présente invention a pour objet un procédé pour la production d'un matériau thermorésistant et, particulièrement, un procédé pour la production d'un tube en ferro-alliage ferritique consolidé par une dispersion d'oxyde et contenant du chrome, destiné à être utilisé à une haute température dans un environnement dans lequel se produit une irradiation par des neutrons.

Comme élément de cœur d'un réacteur surrégénérateur destiné à être utilisé dans des réacteurs nucléaires de production d'énergie, le matériau utilisé classiquement jusqu'à présent consistait en un acier inoxydable austénitique, tel que le SUS316 et les aciers améliorés en dérivant. Cependant, bien qu'un acier inoxydable austénitique présente une résistance supérieure à haute température, il n'est pas parfaitement satisfaisant comme élément de cœur pratique d'un réacteur surrégénérateur car il présente des limitations de résistance au bombement et de résistance au fluage dans des conditions d'irradiation avec des neutrons rapides dans la plage de températures de 400 à 700°C. A l'opposé de l'acier inoxydable austénitique, un acier inoxydable ferritique ou un ferro-alliage ferritique riche en chrome présente une excellente résistance à la dégradation dans des conditions d'irradiation avec des neutrons rapides, mais est inférieur en termes de résistance au fluage à haute température ou de résistance mécanique à haute température. En conséquence, l'élaboration d'un ferro-alliage ferritique riche en chrome consolidé avec une dispersion d'oxyde, dont la résistance mécanique à haute température est améliorée en dispersant de fines particules d'oxyde dans la matrice, est en cours et, en particulier, son application à une gaine de combustible est étudiée. En outre, comparativement à un acier inoxydable austénitique, un acier inoxydable ferritique ou un ferro-alliage ferritique est avantageux car il présente un faible coefficient de dilatation thermique et une conductivité thermique avantageuse et, si

sa résistance mécanique à haute température pouvait être améliorée, il serait possible d'escompter son utilisation comme matériau thermorésistant destiné à être utilisé dans des éléments à haute température dans les systèmes de production d'énergie thermique.

Comme ferro-alliages ferritiques riches en chrome décrits ci-dessus, il a été proposé, par exemple, ceux contenant 11 à 15 % en poids de Cr, par exemple (a) un alliage Fe-14 % Cr-1 % Ti-0,3 % Mo-0,25 %  $Y_2O_3$  (alliage MA957 : brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 075 010) et (b) un alliage Fe-13 % Cr-3 % (Mo + W)-0,5 % Ti-0,1 % C-0,35 %  $Y_2O_3$  (demande de brevet du Royaume-Uni GB 2 219 004A). Ces alliages sont des ferro-alliages auxquels a été ajouté du Cr comme constituant indispensable pour conférer une résistance à la corrosion ou une résistance à l'oxydation à l'alliage, conjointement avec du Mo ou W pour garantir une résistance mécanique aux hautes températures, et contenant du Ti conjointement avec  $Y_2O_3$  comme oxyde. Le Ti ajouté réagit avec  $Y_2O_3$  et agit en dispersant finement les particules d'oxyde dans la matrice.

La raison pour laquelle la résistance au fluage à haute température ou la résistance mécanique à haute température peut être accrue en dispersant finement un oxyde consiste en le fait que les particules d'oxyde finement dispersées confinent étroitement la migration des dislocations et les limites des grains qui sont engendrées au cours d'une déformation. En général, l'effet des particules finement dispersées est plus grand avec une plus grande quantité des particules et, pour la même quantité, l'effet est plus grand avec des particules de plus petits diamètres, et avec des particules dispersées plus uniformément. Cependant, la présence de particules fines augmente la résistance à la déformation et entrave la capacité de déformation lorsque les gaines et éléments similaires sont façonnés, ce qui a ainsi pour résultat la

diminution de l'aptitude au façonnage et de l'adoucissement lors du recuit du matériau consolidé.

Dans le cas de la production d'une gaine de combustible pour un réacteur nucléaire, une poudre d'alliage et une poudre d'oxyde sont soumises à une opération appelée alliage mécanique en les broyant et mélangeant suffisamment au moyen d'un broyeur à billes pour produire un alliage du type dispersion d'oxyde, et sont logées hermétiquement, par exemple, à l'intérieur d'une capsule de forme cylindrique constituée d'acier doux. Puis, par extrusion à chaud, le mélange de poudres alliées mécaniquement est solidifié et transformé en une gaine brute. La gaine brute résultante est ensuite laminée à froid en un produit consistant en une gaine ayant une dimension prédéterminée en utilisant une machine de laminage Pilger du type à deux cylindres ou une machine de laminage HPTR du type à trois cylindres. Dans le cas d'une gaine de combustible dans laquelle une stricte précision dimensionnelle est requise, un laminage à froid avec un haut degré de précision de travail doit être effectué pour obtenir une gaine à paroi mince, de petit diamètre.

Cependant, dans le cas d'un alliage dans lequel sont dispersées des particules fines d'oxyde, une structure fibreuse s'étendant le long de la direction de travail sous l'action du laminage à froid intense persiste fortement après le recuit et il en résulte une gaine d'alliage présentant une grande résistance à une tension dans la direction longitudinale, mais une résistance extrêmement faible à une tension appliquée dans une direction perpendiculaire à celle-ci. Puisqu'une gaine de combustible nécessite une résistance au fluage contre une pression interne, une augmentation de résistance dans la direction du diamètre ou dans la direction circonférentielle de la gaine pose un grand problème à résoudre dans la production d'une gaine pratique.

D'autre part, on sait que, en effectuant suffisamment le traitement thermique après le travail pour rendre grossiers les grains cristallins et établir une structure recristallisée dans laquelle les grains sont développés également dans la direction perpendiculaire à la direction de travail, la résistance dans la direction du diamètre est proche de celle de la direction longitudinale et la résistance au fluage contre une pression interne est ainsi améliorée (Ukai, et al., "Materia Japan", Bulletin of The Japan Institute of Metals, volume 39 (n° 1) (2000), page 78). En outre, dans le brevet japonais mis à l'Inspection Publique n° 8-225891, il est décrit une invention comprenant l'établissement de la teneur en  $Y_2O_3$  dans un ferro-alliage ferritique riche en chrome du type dispersion d'oxyde à une valeur égale ou inférieure 0,3 % et la limitation de la quantité excessive d'oxygène, ce qui permet de rendre grossiers les grains cristallins à une température égale ou inférieure à 1300°C. Dans les exemples de ce brevet mis à l'Inspection Publique, un résultat obtenu par recuit à 1200°C est présenté.

Cependant, dans la fabrication d'une gaine de combustible de dimensions pratiques en utilisant un ferro-alliage ferritique riche en chrome consolidé par une dispersion d'oxyde, il a été trouvé qu'il n'est pas toujours aisé d'obtenir une gaine ayant une résistance au fluage suffisamment excellente contre une pression interne ou une résistance supérieure à haute température dans la direction périphérique. En particulier, il a été trouvé que, lors d'une tentative pour obtenir un effet suffisant de consolidation avec une dispersion des oxydes en augmentant la quantité d'oxyde et en améliorant sa dispersion, la différence de résistance entre la direction longitudinale et la direction périphérique augmente. En conséquence, il est considéré qu'une amélioration supplémentaire des conditions de production est nécessaire.

Un objectif de la présente invention consiste à proposer une gaine de ferro-alliage ferritique consolidé avec une dispersion d'oxyde, et contenant du chrome, produite en effectuant de manière répétée un laminage et un recuit, un procédé permettant de réduire l'anisotropie de la résistance dans la direction longitudinale de laminage dans la direction périphérique perpendiculaire à celle-ci et d'augmenter ainsi le degré de résistance au fluage contre une pression interne.

Les présents inventeurs ont étudié les conditions de production d'une gaine de combustible pour des réacteurs nucléaires afin d'améliorer les performances, en particulier d'améliorer de manière stable la résistance à haute température dans la direction périphérique de cette gaine en utilisant un ferro-alliage ferritique riche en chrome consolidé avec une dispersion, contenant, en pourcentage en poids, 11 à 15 % de Cr, une quantité égale ou inférieure à 4 % de W et Mo au total, une quantité égale ou inférieure à 1 % de Ti, et du  $Y_2O_3$ .

Tout d'abord, une gaine d'alliage a été fabriquée en effectuant deux fois chacune des opérations consistant en un laminage à froid à une réduction par laminage d'environ 50 % et un recuit à différentes températures sur une gaine brute obtenue par extrusion à chaud, et la résistance au fluage a été étudiée dans la direction perpendiculaire à la direction longitudinale, c'est-à-dire dans la direction d'accroissement du diamètre intérieur de la gaine. En résultat, il a été confirmé que, en abaissant la température du premier recuit, c'est-à-dire du recuit intermédiaire entre le premier laminage et le laminage suivant, et en élevant la température du second recuit, c'est-à-dire du recuit final, la tendance à l'apparition d'une résistance considérablement inférieure dans la direction perpendiculaire à la direction longitudinale peut être améliorée pour obtenir une structure métallographique consistant en grains cristallins volumineux.



En général, puisque la déformation par fluage aux hautes températures est engendrée par le glissement se produisant aux limites des grains, un matériau ayant une excellente résistance aux hautes températures peut être  
5 obtenu en diminuant le nombre de limites de grains traversant la direction de la force appliquée. En conséquence, il est émis l'hypothèse qu'une structure métallographique dans laquelle des grains cristallins plus volumineux se sont développés donne un résultat plus  
10 avantageux également dans la direction périphérique de la gaine ayant une structure à grains fins.

Puisque les gaines de combustible pratiques à des fins d'utilisation dans les réacteurs nucléaires sont à paroi mince et de petit diamètre, les gaines brutes  
15 obtenues par extrusion à chaud doivent être soumises deux ou trois fois, ou même plus, à des opérations répétées de laminage à froid et de recuit intermédiaire pour l'adoucissement, et aux opérations finales de laminage à froid et de recuit. En conséquence, la production de la  
20 gaine a été effectuée en choisissant les conditions de recuit sur la base des conditions considérées comme étant favorables d'après les expériences décrites ci-dessus effectuées en réalisant deux fois un laminage à froid et un recuit. Cependant, il a été trouvé qu'il est impossible de  
25 trouver une gaine ayant une résistance au fluage suffisamment grande et stable contre une pression interne.

Afin d'établir la raison pour laquelle le résultat décrit ci-dessus a été obtenu, la structure métallographique de la section transversale parallèle à la  
30 direction longitudinale a été étudiée sur une gaine fabriquée en répétant trois ou plus de trois fois le laminage à froid et le recuit. En résultat, les faits suivants ont été constatés.

En observant au microscope optique la structure  
35 métallographique de la section transversale parallèlement à la direction longitudinale de la gaine soumise au recuit,

quatre structures représentées sur les figures 1A à 1D ont été habituellement observées. La figure 1A représente un exemple fréquemment rencontré dans le cas où la température de recuit choisie est relativement basse et, bien que la dureté de cette gaine soit réduite comparativement à l'état obtenu après travail, une quelconque différence comparativement à un produit obtenu après travail est à peine observée au microscope optique. La gaine ayant cette structure présente une forte anisotropie de résistance et présente une résistance inférieure au fluage contre une pression interne. La figure 1C représente un exemple obtenu dans le cas où la température de recuit choisie est suffisamment élevée, et une telle gaine ayant une structure consistant en grains grossiers présente, dans la plupart des cas, une faible anisotropie de résistance et une excellente résistance au fluage contre une pression interne aux hautes températures.

Dans la structure d'une gaine obtenue par recuit après laminage, de la manière représentée sur la figure 1B, de grands grains cristallins correspondant probablement aux grains grossiers de la structure représentée sur la figure 1C sont parfois observés dans une structure fine. Il s'agit d'un phénomène observé dans un processus de croissance hétérogène des grains, qui se produit dans le cas où la migration des limites des grains lors de la croissance des grains pendant la recristallisation est fortement confinée par des précipités fins. La structure représentée sur la figure 1C, qui est supposée être formée dans le cas où la structure est totalement transformée en une structure consistant seulement en grains grossiers, montre que cette structure est une structure appelée structure à recristallisation secondaire.

En général, l'état durci obtenu par travail à froid d'un métal donne une structure travaillée étirée le long de la direction de travail. Si cette structure est chauffée pour l'adoucissement, il se produit un phénomène

de recristallisation tel qu'une reprise, une nucléation de recristallisation, une croissance et la formation d'une structure recristallisée, dans laquelle la migration et le réarrangement des déformations et dislocations engendrées au cours du travail se produisent. Ce processus de recristallisation progressif peut être détecté par une variation de propriétés mécaniques telles que la dureté, et la modification de la structure métallographique peut être observée au microscope optique.

Cependant, dans le cas d'un alliage renfermant des particules fines dispersées, la migration des dislocations et des limites de grains est fortement entravée par les particules fines, et le processus de recristallisation décrit ci-dessus ne peut se produire aisément. En conséquence, même s'il devait se produire un phénomène de recristallisation au sens habituel, la différence de structure par rapport à la structure travaillée ne peut être différenciée par observation au microscope optique. Bien que la différence ne puisse être constatée par observation au microscope optique, la dureté est réduite et la malléabilité est rétablie à un état permettant un travail supplémentaire, et il est ainsi émise l'hypothèse que la recristallisation a progressé.

En élevant davantage la température, seuls des grains spécifiques se développent à partir de la structure fine, et ces grains empiètent sur la structure fine environnante et se développent sous forme de grains grossiers pour établir totalement une structure à grains grossiers.

Ce phénomène est connu de manière générale sous le nom de recristallisation secondaire ou de croissance anormale des grains et, dans un alliage consolidé avec une dispersion d'oxyde, la modification de structure ne peut être détectée par observation au microscope optique jusqu'à ce que cet état soit atteint.

Ainsi, dans la présente invention, une telle recristallisation secondaire est désignée simplement sous le nom de "recristallisation" ; la structure représentée sur la figure 1C résultant de ce processus est désignée sous le nom de "structure recristallisée", et l'état recristallisé adouci avant la recristallisation secondaire, c'est-à-dire la structure dans l'état représenté sur la figure 1A connu de manière générale sous le nom de recristallisation primaire, est appelé "structure rétablie".

Ainsi, la structure représentée sur la figure 1B doit être désignée sous le nom de "structure recristallisée partiellement", mais, comme dans le cas représenté sur la figure 1A, cette structure a pour résultat une gaine ayant une grande anisotropie de résistance et une résistance inférieure au fluage contre une pression interne.

Dans les structures observées, on rencontre parfois une telle structure comprenant une partie présentant une bande de déformation résiduelle voisine d'une partie telle qu'obtenue par travail et une partie restant à un état proche de celui d'une structure rétablie, ces deux types s'étendant sous une forme analogue à une bande de la manière représentée sur la figure 1D. Cet état ne peut être aisément supprimé même en élevant la température de recuit. Dans une étude supplémentaire de cet état, il a été trouvé qu'une structure à recristallisation grossière se développe lors du stade de recuit intermédiaire, et cette structure est soumise à des étapes successives de laminage à froid et de recuit final. Il est émis l'hypothèse que les grains grossiers avant le laminage subissent une extension et les parties correspondant à chacun des grains grossiers formés initialement présentent le même comportement de persistance de déformation après recuit, ou bien passent à l'état rétabli et restent dans cet état. Lors d'un travail après la formation de la structure à grains grossiers, une déformation par

glissement intragranulaire se produit principalement, ce qui rend impossible l'accumulation suffisante de la déformation et ce qui entrave en outre la recristallisation habituelle. Ainsi, il est supposé que la recristallisation  
5 secondaire, qui est désignée sous le nom de recristallisation dans la présente invention, est entravée. Une gaine ayant une telle structure présente une résistance inférieure au fluage contre une pression interne et présente une grande anisotropie de résistance.

10 Dans le cas où une telle structure recristallisée est établie après le recuit intermédiaire, il peut se former une structure similaire à la structure recristallisée en effectuant en outre un laminage à froid et un recuit, mais une telle gaine tend à présenter une faible  
15 résistance et une grande anisotropie de résistance.

Bien que des grains grossiers ne devraient pas être formés par le premier laminage à froid et le premier recuit auxquels est soumise une gaine brute, une structure recristallisée peut être établie en effectuant un autre  
20 recuit dans les mêmes conditions après le laminage à froid suivant. En conséquence, dans le cas où un laminage à froid et un recuit intermédiaire doivent être effectués de manière répétée, la température de recuit doit être choisie avec une précision suffisante. Il est considéré que cela  
25 est dû à la coagulation et à la transformation des particules fines d'oxyde en grains grossiers se produisant lors d'opérations répétées de laminage et de recuit, ce qui diminue l'effet d'entravement de la migration des dislocations et des limites de grains.

30 D'après les résultats obtenus dans les études décrites ci-dessus, il a été trouvé que, dans le cas où il apparaît une structure recristallisée ou une structure recristallisée partiellement au stade du recuit intermédiaire, la gaine résultante présente une faible  
35 résistance au fluage contre une pression interne même si elle doit présenter une structure recristallisée après les

opérations finales de laminage à froid et de recuit. Cela signifie que, bien que le recuit effectué au cours du laminage doive être effectué dans des conditions permettant de parvenir à un adoucissement suffisant, il ne doit pas se former de grains grossiers.

Le recuit intermédiaire est effectué afin de rétablir l'aptitude au travail d'un matériau laminé consolidé. Cependant, de la manière décrite ci-dessus, la température n'est de préférence pas portée à une température élevée. Cependant, l'abaissement de la température de recuit conduit à un adoucissement insuffisant et rend difficile le travail de laminage dans l'étape suivante. Pour résoudre ce problème, il a été confirmé que, afin de permettre un adoucissement suffisant même à des températures plus basses, il est important d'établir le degré de travail lors du laminage à froid à une valeur aussi élevée que possible.

L'étude décrite ci-dessus a été réalisée principalement sur un ferro-alliage ferritique contenant 11 à 15 % de Cr et environ 0,2 % de  $Y_2O_3$  mais, lors de l'étude des cas dans lesquels l'alliage contient une plus grande quantité de Cr, ou des cas dans lesquels les oxydes finement dispersés sont des oxydes autres que  $Y_2O_3$ , des résultats similaires ont été obtenus. Cela signifie que, dans le cas de la production d'une gaine ayant une dimension désirée, en répétant les opérations de laminage à froid et de recuit plusieurs fois sur un ferro-alliage ferritique contenant du chrome et renfermant un oxyde finement dispersé avec pour but d'obtenir un matériau destiné à être utilisé dans des applications impliquant une résistance à la chaleur, la température de recuit au cours du laminage, c'est-à-dire la température du recuit intermédiaire, doit être limitée à une valeur inférieure à 1100°C pour supprimer la formation d'une structure recristallisée de la manière décrite ci-dessus, tout en établissant la température du recuit final à une valeur

égale ou supérieure à 1100°C pour le développement d'une structure recristallisée consistant en grands grains cristallins. De cette manière, il a été trouvé qu'il est possible d'obtenir de manière stable une gaine d'alliage  
5 ayant une résistance suffisante non seulement dans la direction longitudinale de laminage, mais également dans la direction périphérique perpendiculaire à celle du laminage.

Sur la base des découvertes décrites ci-dessus, la présente invention a été réalisée en confirmant en outre  
10 les conditions limites. L'objectif de la présente invention est le suivant.

(1) Un procédé pour la production d'une gaine en ferro-alliage ferritique consolidé avec une dispersion d'oxyde et contenant du chrome, procédé comprenant les  
15 étapes consistant : à fabriquer une gaine brute par un frittage mixte d'une poudre métallique et d'une poudre d'oxyde et, tout en produisant une gaine ayant la forme désirée en répétant des opérations de laminage à froid et de recuit trois ou plus de trois fois au total, à effectuer  
20 chacune des opérations de laminage à froid à une réduction par laminage égale ou supérieure à 30 %, le recuit au cours du laminage à une température inférieure à 1100°C, et le recuit final à une température égale ou supérieure à 1100°C.

(2) Le procédé pour la production d'une gaine en ferro-alliage ferritique consolidé avec une dispersion d'oxyde et contenant du chrome, décrit dans le paragraphe  
25 (1) ci-dessus, dans lequel le ferro-alliage contient, en pourcentage en poids, 11 à 15 % de Cr, 0,1 à 1 % de Ti et  
30 0,15 à 0,35 % de  $Y_2O_3$ .

(3) Le procédé pour la production d'une gaine en ferro-alliage ferritique consolidé avec une dispersion d'oxyde et contenant du chrome décrit dans le paragraphe  
35 (1) ci-dessus, dans lequel le ferro-alliage contient, en pourcentage en poids, 11 à 15 % de Cr, 0,1 à 1 % de Ti, 0,1

à 4 % d'un des éléments ou du total des deux éléments consistant en W et Mo, et 0,15 à 0,35 % de  $Y_2O_3$ .

D'autres caractéristiques et avantages ressortiront de la description détaillée qui va suivre, faite en regard des dessins annexés sur lesquels :

les figures 1A à 1D représentent un exemple d'une structure microscopique en section transversale dans la direction de laminage d'une gaine obtenue par recuit après laminage à froid.

La figure 2 est un dessin explicatif illustrant les étapes de laminage à froid et de recuit d'une gaine d'alliage conforme à un exemple de la présente invention.

La figure 3 est un graphique représentant les résultats obtenus dans un essai de rupture en fluage d'une gaine ayant une structure recristallisée ou d'une gaine ayant une structure rétablie par déformation.

Le procédé de la présente invention est appliqué à la production d'une gaine en ferro-alliage ferritique consolidé avec une dispersion d'oxyde. Afin de disperser uniformément les particules fines d'oxyde, une telle gaine d'alliage est produite en fabriquant tout d'abord une gaine brute par un frittage mixte d'une poudre métallique et d'une poudre d'oxyde, puis en répétant le laminage à froid et le recuit de la gaine brute pour obtenir une gaine produite sous la forme désirée. Dans le procédé de fabrication, la gaine ayant le format désiré est obtenue en soumettant la gaine brute à des opérations répétées de laminage à froid et de recuit trois ou plus de trois fois au total. Dans ce cas, la réduction par laminage pour chaque laminage à froid est égale ou supérieure à 30 %, le recuit au cours du laminage est effectué à une température inférieure à 1100°C et le recuit final est effectué à une température égale ou supérieure à 1100°C.

La gaine brute est produite, par exemple, en broyant et mélangeant suffisamment une poudre métallique et une poudre d'oxyde ayant la composition prédéterminée par



un procédé appelé alliage mécanique en utilisant, par exemple, un broyeur à billes ou un appareil similaire. Puis la poudre résultante est logée hermétiquement à l'intérieur d'une capsule en acier doux ou un élément similaire, et est  
5 soumise à un frittage monolithique par extrusion à chaud, ce qui donne une gaine brute destinée au travail par laminage à froid. Si nécessaire, le produit résultant est soumis à un chauffage et un recuit pour obtenir une gaine brute qui est ensuite soumise à un laminage à froid. La  
10 fabrication jusqu'à cette étape peut être effectuée par une technologie connue dans ce domaine.

Pour le laminage à froid d'une gaine brute, on utilise de préférence une machine de laminage Pilger ou une machine de laminage HPTR. Cela est dû au fait que ces  
15 machines permettent un travail à un rapport de façonnage élevé sur un matériau relativement dur par travail à froid ou à chaud. La réduction par laminage (réduction de surface) lors du laminage à froid doit être égale ou supérieure à 30 %. Dans ce cas, la réduction par laminage  
20 lors du laminage à froid désigne la réduction totale par laminage obtenue en résultat du laminage de départ auquel est soumise la gaine brute ou en résultat de l'état adouci après recuit de la gaine brute au recuit intermédiaire ou final effectué pour l'adoucissement suivant ; en  
25 conséquence, un laminage avec une réduction par laminage égale ou supérieure à 30 % peut être effectué en une seule passe, ou une pluralité de passes, c'est-à-dire en deux passes ou trois passes, pour parvenir à une réduction par laminage égale ou supérieure à 30 % au total.

30 Un laminage à froid à une réduction par laminage égale ou supérieure à 30 % peut abaisser la température de chauffage du recuit d'adoucissement au cours du laminage, c'est-à-dire du recuit intermédiaire, et peut en outre abaisser la température de chauffage pour l'obtention d'une  
35 structure recristallisée après le laminage final. Afin de parvenir de manière plus stable à l'effet d'abaissement de

la température de recuit, il est préféré d'effectuer le laminage à froid à une réduction par laminage égale ou supérieure à 40 %.

Le recuit intermédiaire au cours du travail par laminage est effectué à une température inférieure à 1100°C. Si la température est égale ou supérieure à 1100°C, il existe un risque de formation d'une structure recristallisée ou d'une structure recristallisée partielle et, en particulier dans le cas où le laminage et le recuit d'adoucissement sont répétés, le risque décrit ci-dessus est accru. Cependant, si la température de chauffage pour le recuit est trop basse, l'adoucissement devient insuffisant, et il devient difficile de parvenir à un laminage dépassant une réduction par laminage de 30 %. En conséquence, la température est de préférence portée à une valeur égale ou supérieure à 1000°C.

Le recuit final doit être effectué par un chauffage à une température égale ou supérieure à 1100°C afin d'obtenir une structure recristallisée. A une température inférieure à 1100°C, la structure recristallisée ne peut être formée suffisamment et il existe un risque d'impossibilité de réduire l'anisotropie de résistance. Cependant, un chauffage à une température supérieure à 1250°C peut réduire l'anisotropie de la résistance, et la résistance au fluage peut être réduite ; en conséquence, le chauffage est de préférence effectué à une température comprise dans l'intervalle de 1150°C à 1250°C.

En ce qui concerne la durée du chauffage de chacune des étapes de recuit décrites ci-dessus, dans le cas d'un recuit d'adoucissement intermédiaire ou du recuit final, l'objectif peut être atteint suffisamment en maintenant la température pendant un temps égal ou supérieur à 10 minutes ou pendant un temps d'environ deux heures.

Les conditions de laminage et de recuit dans le procédé de la présente invention sont particulièrement efficaces dans le cas où le laminage et le recuit intermédiaire et le recuit final sont répétés trois ou plus  
5 de trois fois au total. Dans le cas où le laminage et le recuit sont effectués deux fois, une structure recristallisée apparaît difficilement même si la température choisie du recuit intermédiaire est inférieure à 1100°C. Cependant, dans le cas d'une gaine de combustible  
10 à paroi mince et de petit diamètre, le laminage et le recuit doivent être répétés trois ou plus de trois fois. Si le nombre de répétitions du laminage et du recuit est accru, la probabilité de formation de la structure recristallisée avant le laminage final augmente.

15 La gaine conforme à la présente invention est produite à partir d'un ferro-alliage ferritique thermorésistant contenant du chrome et consolidé par dispersion d'un oxyde, matière première qui est obtenue par un frittage mixte d'une poudre d'alliage et d'une poudre  
20 d'oxyde. Dans un tel ferro-alliage, du chrome est ajouté en une grande quantité pour garantir la résistance à la corrosion aux températures élevées, mais des conditions de production identiques à celles décrites ci-dessus peuvent être appliquées à un ferro-alliage ferritique même dans le  
25 cas où sa teneur en chrome doit être modifiée. Comme particules fines d'oxyde à disperser dans l'alliage, il est possible d'utiliser des particules fines de  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgAl_2O_4$ ,  $ThO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Y_2O_3$ ,  $ZrO_2$ , etc., dont il est possible d'ajouter un ou plusieurs types. Dans le cas de  
30 l'amélioration de la résistance aux températures de la gaine d'alliage par dispersion des particules fines de n'importe quels types d'oxydes, la mise en œuvre du procédé conforme à la présente invention a pour effet d'accroître la résistance ou de réduire l'anisotropie de résistance.

35 Une gaine d'alliage pour laquelle l'effet du procédé de production conforme à la présente invention est

maximal est une gaine de ferro-alliage ferritique consolidé par dispersion d'oxyde et contenant du chrome, qui contient (en pourcentage en poids) 11 à 15 % de Cr, 0,1 à 1 % de Ti et 0,15 à 0,35 % de  $Y_2O_3$ . L'alliage peut contenir, en plus  
5 des constituants décrits ci-dessus, d'autres constituants d'alliage qui sont couramment ajoutés à un ferro-alliage ferritique.

Dans ce cas, si la teneur en Cr est inférieure à 11 %, la résistance à l'oxydation et la résistance à la  
10 corrosion deviennent insuffisantes et, si la teneur en Cr est supérieure à 15 %, la fragilisation de l'alliage due à l'irradiation par des neutrons, tend à se produire plus aisément. En conséquence, la teneur en Cr de l'alliage est de préférence comprise dans l'intervalle de 11 à 15 %. Le  
15 Ti agit en divisant finement les particules de l'oxyde tel que  $Y_2O_3$  ou un oxyde similaire et est de préférence ajouté en une quantité comprise dans l'intervalle de 0,1 à 1 %. Une addition de Ti en une quantité inférieure à 0,1 % a peu d'effet, et l'effet n'est pas accru si l'addition de Ti est  
20 supérieure à 1 %.

Le  $Y_2O_3$  est ajouté en une quantité de 0,15 à 0,35 %, en tant qu'oxyde à disperser. Le  $Y_2O_3$  peut être dispersé aisément et est un oxyde extrêmement efficace pour améliorer la résistance à haute température. Si sa quantité  
25 est inférieure à 0,15 %, il peut engendrer une structure recristallisée lors du processus d'adoucissement au cours du laminage et il en résulte un état d'anisotropie de résistance après le recuit final. Cependant, si sa quantité est supérieure à 0,35 %, la température de recuit  
30 nécessaire pour obtenir la structure recristallisée devient plus élevée et des difficultés sont rencontrées lors du travail. Ainsi, la quantité choisie de  $Y_2O_3$  est de préférence comprise dans l'intervalle de 0,15 à 0,35 %. Cependant, afin d'obtenir une gaine présentant une  
35 excellente résistance aux hautes températures sans augmenter l'anisotropie de résistance, la quantité choisie

de  $Y_2O_3$  est de préférence comprise dans l'intervalle de 0,20 à 0,35 %.

Pour améliorer la résistance à haute température de la gaine de ferro-alliage ferritique décrite ci-dessus sans provoquer une détérioration considérable de l'aptitude au travail et de l'anisotropie comme dans le cas de la dispersion de grains fins d'un oxyde, un ou deux éléments choisis entre W et Mo peuvent être ajoutés en une quantité de 0,1 à 4 % au total. Dans ce cas, une quantité ajoutée inférieure à 0,1 % n'a aucun effet sur l'addition et une quantité supérieure à 4 % entrave l'aptitude au travail.

#### EXEMPLE

Une poudre de  $Y_2O_3$  a été mélangée à une poudre de ferro-alliage et le mélange résultant a été broyé et mélangé dans un broyeur à billes à usure par frottement sous atmosphère d'argon gazeux. La poudre résultante a été logée hermétiquement dans une capsule en acier doux et, après chauffage à 1150°C, une tige d'alliage ayant un diamètre extérieur d'environ 20 mm a été fabriquée à un taux d'extrusion égal à 7. Une gaine brute de 18 mm de diamètre extérieur et 3 mm d'épaisseur a été formée en rognant la tige d'alliage par usinage et a été soumise à un recuit à 1250°C pendant un temps de 30 minutes pour obtenir une gaine brute destinée à être utilisée dans le laminage à froid. La composition chimique des trois types de gaines brutes ainsi fabriqués est présentée sur le Tableau 1.

[Tableau 1]

Alliage n°	Composition chimique (%) (le reste : Fe et impuretés)									
	C	Si	Cr	Mo	W	Ti	$Y_2O_3$	$Al_2O_3$	O	N
A	0,065	0,03	11,79	-	1,94	0,13	0,08	-	0,119	0,010
B	0,020	0,04	11,64	-	2,35	0,13	0,23	0,21	0,125	0,007
C	0,008	0,01	13,03	1,03	1,52	0,38	0,28	0,21	0,135	0,004

En utilisant ces gaines brutes, les laminages à froid ① à ④ et le recuit ont été répétés suivant le

procédé représenté sur la figure 2, ce qui a donné chacune des gaines d'alliage de 7,1 mm de diamètre extérieur et 0,53 mm d'épaisseur. Le laminage à froid a été effectué en utilisant une machine de laminage Pilger à une réduction par laminage de 45 à 48 % en une seule passe. Le recuit intermédiaire effectué trois fois au cours du procédé de laminage a été réalisé de telle sorte qu'il soit effectué de manière répétée à la même température pour chaque gaine, et les températures choisies étaient égales à quatre valeurs, à savoir 1050°C, 1100°C, 1150°C et 1200°C. Les opérations de recuit final ont toutes été effectuées à la même température de 1150°C. La durée du temps de maturation pour le recuit était égale à 30 minutes dans tous les cas. Après le recuit respectif, des pièces d'essai ont été chacune découpées dans la partie marginale des tubes et chaque pièce a été soumise à une observation de la section longitudinale au microscope.

Des échantillons des structures microscopiques ainsi obtenues sont représentés sur les figures 1A à 1D, la figure 1A représentant une structure rétablie, la figure 1B représentant une structure recristallisée partielle, la figure 1C représentant une structure recristallisée et la figure 1D représentant rétablie par déformation. La relation des structures microscopiques avec la température de reflux intermédiaire est présentée sur le Tableau 2.

[Tableau 2]

## (1) Alliage A

Température de recuit intermédiaire	Recuit intermédiaire			Recuit final (1150°C)
	Premier	Deuxième	Troisième	
1200°C	Recristallisation	Rétablissement par déformation	Recristallisation partielle	Recristallisation
	252	255	260	261
1150°C	Recristallisation partielle	Recristallisation	Rétablissement par déformation	Rétablissement par déformation
	262	281	275	285
1100°C	Rétablissement	Recristallisation	Rétablissement par déformation	Rétablissement par déformation
	271	291	285	295
1050°C	Rétablissement	Rétablissement	Rétablissement	Recristallisation
	363	372	381	269

## (2) Alliage B

Température de recuit intermédiaire	Recuit intermédiaire			Recuit final (1150°C)
	Premier	Deuxième	Troisième	
1200°C	Recristallisation partielle	Recristallisation	Rétablissement par déformation	Rétablissement par déformation
	365	320	334	333
1150°C	Recristallisation partielle	Recristallisation	Rétablissement par déformation	Rétablissement par déformation
	378	332	354	355
1100°C	Rétablissement	Rétablissement	Recristallisation partielle	Recristallisation
	368	372	385	297
1050°C	Rétablissement	Rétablissement	Rétablissement	Recristallisation
	391	390	394	310

[Tableau 2 : suite]

## (3) Alliage C

Température de recuit intermédiaire	Recuit intermédiaire			Recuit final (1150°C)
	Premier	Deuxième	Troisième	
1200°C	Recristallisation	Rétablissement par déformation	Rétablissement par déformation	Rétablissement par déformation
	341	355	345	351
1150°C	Recristallisation	Rétablissement par déformation	Rétablissement par déformation	Rétablissement par déformation
	345	355	360	359
1100°C	Recristallisation partielle	Recristallisation	Rétablissement par déformation	Rétablissement par déformation
	382	350	365	373
1050°C	Rétablissement	Rétablissement	Rétablissement	Recristallisation
	390	395	404	358

Structure
Dureté (HV)

Dans chacune des rangées du Tableau 2, la structure et la dureté (HV) sont indiquées respectivement dans la colonne supérieure et la colonne inférieure.



Comme le montre le Tableau 2, dans le cas où une gaine est fabriquée par des opérations répétées de laminage à froid et de recuit et la température de recuit intermédiaire atteint 1100°C, une structure recristallisée et ensuite une structure rétablie par déformation se forment dans l'alliage A contenant du  $Y_2O_3$  en petite quantité, lors de la répétition des opérations de laminage à froid et de recuit. Si la température choisie de recuit intermédiaire est élevée, une structure recristallisée peut être finalement obtenue même si une structure à rétablissement par déformation se forme au cours du laminage. Ainsi, même dans le cas où une structure recristallisée tend à se former au cours du recuit intermédiaire, un recuit intermédiaire effectué à une température de 1050°C, c'est-à-dire à une température inférieure à 1100°C, évite la formation d'une structure recristallisée, et la structure recristallisée se forme seulement après le recuit final. Cependant, dans le cas de l'alliage A contenant des oxydes en une petite quantité, la résistance à haute température n'est pas considérablement améliorée et l'objectif de consolidation n'est pas suffisamment atteint.

En outre, dans les alliages B et C, qui contiennent des oxydes en une plus grande quantité, une structure recristallisée se forme au cours du laminage dans le cas où le recuit intermédiaire est effectué à une température égale ou supérieure à 1100°C, et une structure à rétablissement par déformation ayant une grande anisotropie de résistance se forme après le recuit final. Si le recuit intermédiaire est effectué à une température de 1050°C, c'est-à-dire une température inférieure à 1100°C, et si le recuit final est effectué à une température de 1150°C, c'est-à-dire une température non inférieure à 1100°C, une gaine présentant une résistance suffisamment grande et ayant une structure recristallisée

présentant une faible anisotropie de résistance peut être obtenue.

Un essai a été effectué sur la rupture en fluage contre une pression interne en utilisant deux types de gaines fabriqués à partir de l'alliage B, c'est-à-dire une gaine ayant la structure recristallisée engendrée par le recuit final et qui a été soumise au recuit intermédiaire à une température de 1050°C, et une gaine ayant une structure rétablie par déformation obtenue en effectuant le recuit intermédiaire à une température de 1150°C. L'essai a été effectué à une température de 700°C, avec variation de la pression interne pour obtenir le temps de rupture. Les résultats de mesure sont indiqués sur le graphique représenté sur la figure 3.

Le graphique représenté sur la figure 3 montre que la gaine ayant la structure recristallisée engendrée par le procédé conforme à la présente invention a un temps de rupture 10 ou plus de 10 fois supérieur à celui d'une gaine ayant une structure rétablie par déformation. Cet effet est obtenu en empêchant la formation d'une structure recristallisée au cours du laminage, en transformant la structure métallique en une structure recristallisée lors du recuit final.

Le procédé de production conforme à la présente invention permet d'obtenir une gaine en ferro-alliage ferritique consolidé avec une dispersion d'oxyde et riche en chrome produite par des opérations répétées de laminage et de recuit, permettant de réduire l'anisotropie de résistance dans la direction longitudinale et la direction périphérique perpendiculaire à celle-ci et, ainsi, d'améliorer la résistance. En utilisant cette gaine d'alliage pour une gaine de combustible d'un réacteur surrégénérateur utilisé dans un environnement tel que celui consistant en une forte irradiation avec des neutrons à des températures élevées, une gaine ayant une excellente résistance aux hautes températures, en particulier une

excellente résistance au fluage contre la pression interne, peut être produite. En conséquence, la présente invention contribue fortement à la réalisation d'un réacteur surrégénérateur pratique.

- 5 Il va de soi que la présente invention n'a été décrite qu'à titre explicatif, mais nullement limitatif, et que de nombreuses modifications peuvent y être apportées sans sortir de son cadre.

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour la production d'une gaine en ferro-alliage ferritique consolidé avec une dispersion d'oxyde et contenant du chrome, caractérisé en ce qu'il  
5 comprend les étapes consistant :

à fabriquer une gaine brute par frittage mixte d'une poudre métallique et d'une poudre d'oxyde et, lors de la production d'une gaine ayant la forme désirée par des opérations répétées de laminage à froid et de recuit trois  
10 ou plus de trois fois au total, à effectuer chacune des opérations de laminage à froid à une réduction par laminage égale ou supérieure à 30 %, le recuit au cours du laminage étant effectué à une température inférieure à 1100°C, et le recuit final étant effectué à une température égale ou  
15 supérieure à 1100°C.

2. Procédé pour la production d'une gaine en ferro-alliage ferritique consolidé avec une dispersion d'oxyde et contenant du chrome suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le ferro-alliage contient, en  
20 pourcentage en poids, 11 à 15 % de Cr, 0,1 à 1 % de Ti et 0,15 à 0,35 % de  $Y_2O_3$ .

3. Procédé pour la production d'une gaine en ferro-alliage ferritique consolidé avec une dispersion d'oxyde et contenant du chrome suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le ferro-alliage contient, en  
25 pourcentage en poids, 11 à 15 % de Cr, 0,1 à 1 % de Ti, 0,1 à 4 % d'un ou deux des éléments consistant en W et Mo, et 0,15 à 0,35 % de  $Y_2O_3$ .

FIG. 1A

Structure rétablie



FIG. 1B

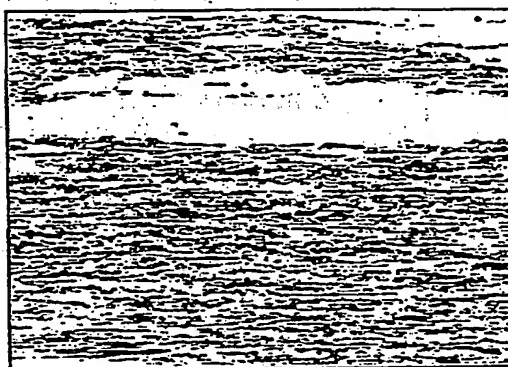
Structure  
recristallisée  
partielle

FIG. 1C

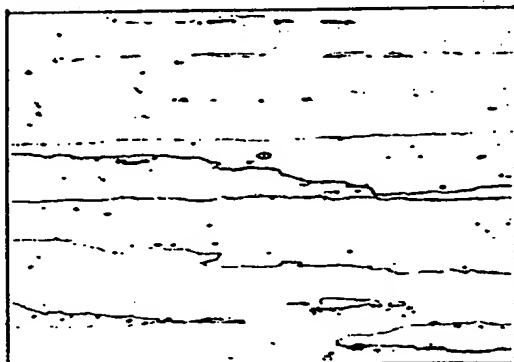
Structure  
recristallisée

FIG. 1D

Structure rétablie  
par déformation10  $\mu$ m

FIG. 2

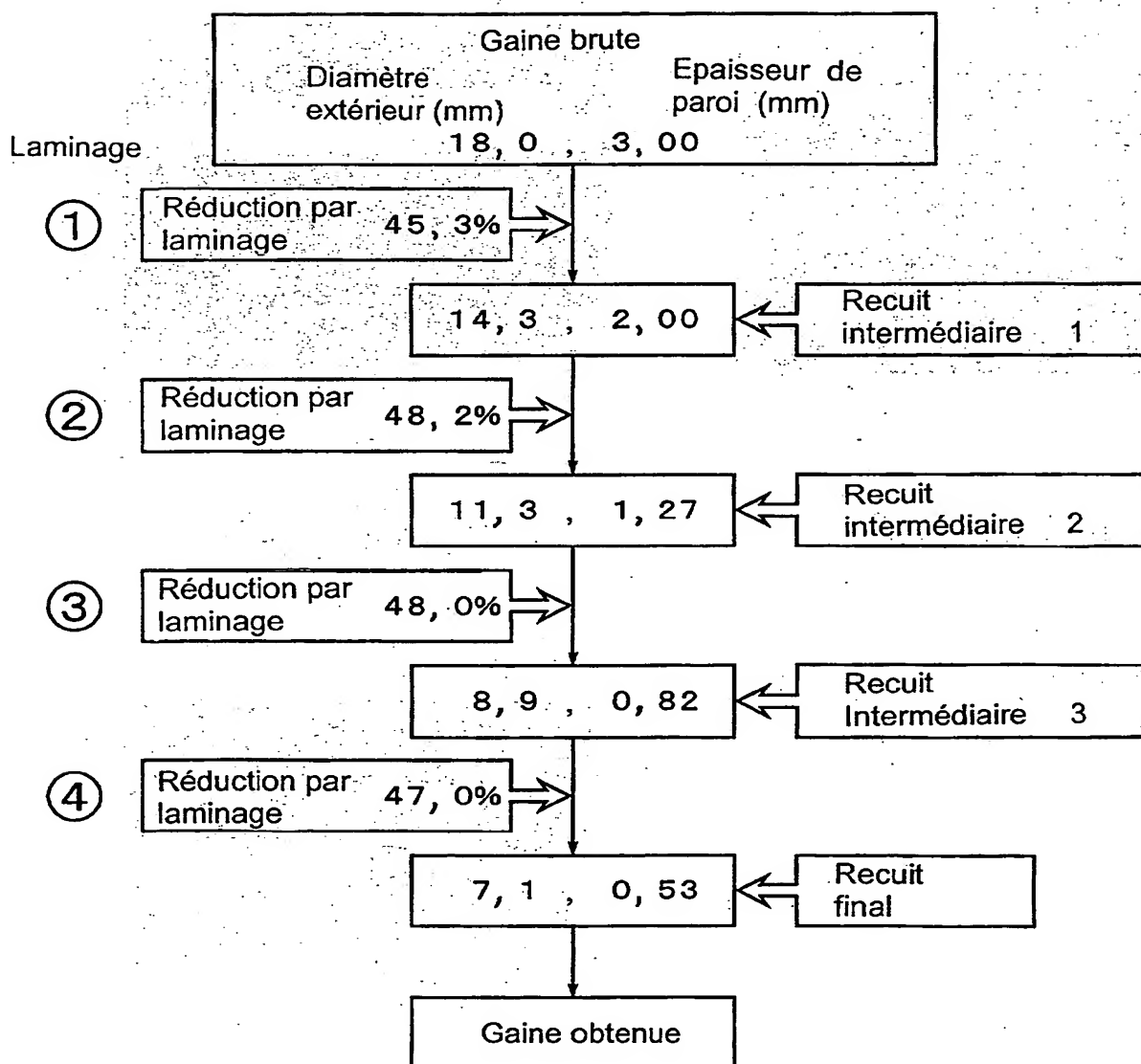


FIG. 3

